



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 37 543 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 37 543.3  
㉔ Anmeldetag: 1. 8. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 13. 2. 2003

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 07 D 301/12**  
C 07 D 301/32  
C 07 D 303/04  
B 01 D 3/00  
B 01 D 1/00

DE 101 37 543 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦③ Erfinder:  
Teles, Joaquim Henrique, Dr., 67166 Otterstadt, DE;  
Rehfinger, Alwin, Dr., 67112 Mutterstadt, DE;  
Wenzel, Anne, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen,  
DE; Rudolf, Peter, Dr., 68526 Ladenburg, DE; Rieber,  
Norbert, Dr., 68259 Mannheim, DE; Baßler, Peter,  
Dr., 68519 Viernheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid
- ⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid, welches wenigstens die folgenden Schritte aufweist:
- (a) Propen wird mit Wasserstoffperoxid in einem Lösungsmittel in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators unter Erhalt eines Gemisches (G0) umgesetzt, wobei das Gemisch (G0) Propylenoxid, Lösungsmittel, nicht-umgesetztes Propen, nicht-umgesetztes Wasserstoffperoxid und Sauerstoff aufweist,
- (b) das Propylenoxid wird aus Gemisch (G0) derart abgetrennt, dass ein Gemisch (G1) erhalten wird, welches nicht-umgesetztes Propen und Sauerstoff enthält, wobei
- (c) das Gemisch (G1) verwertet wird.

DE 101 37 543 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, in welchem Propylenoxid aus Wasserstoffperoxid und Propen hergestellt wird, wobei ein Gemisch anfällt, welches nicht umgesetztes Propen und Sauerstoff aufweist, das anschließend verwertet wird.

[0002] Bei vielen Propylenoxid-Herstellungsverfahren mit Propen als Edukt wird angestrebt, das im Verfahren nicht-umgesetzte Propen möglichst vollständig aus dem Produktaustrag zurückzugewinnen, gegebenenfalls zu reinigen und erneut als Edukt in das Verfahren zurückzuführen. In einer möglichen Ausführungsform wird hierbei dieser Produktaustrag einer Destillation unterworfen, bei welcher das nicht-umgesetzte Propen zusammen mit Verbindungen mit einem niedrigeren Siedepunkt als Propen aus dem Produktaustrag entfernt wird. Im Anschluss daran wird aus dieser Leichtsiedefraktion das nicht-umgesetzte Propen abgetrennt, gegebenenfalls aufbereitet und wieder in das Verfahren zurückgeführt. Derartige Verfahren sind u. a. in der DE 100 01 401.1 beschrieben.

[0003] Bei der Abtrennung von Propen stellt sich jedoch häufig das Problem, dass neben Propen noch Sauerstoff in einer Konzentration vorliegen kann, welche zur Bildung zündfähiger Gemische führt. Daher stellt die Abtrennung des Propens ein ernstes Sicherheitsrisiko dar.

[0004] Zur sicheren Aufarbeitung bzw. Abtrennung des Propens, ist es daher notwendig, die Entstehung eines zündfähigen Gemisches aus Propen und Sauerstoff zu vermeiden. Zu diesem Zweck schlägt beispielsweise die EP-B 0 719 768 vor, die destillative Abtrennung des nicht-umgesetzten Propens aus der Leichtsiedefraktion in einer sogenannten Absorptionszone durch ein geeignetes Absorptionsmittel vorzunehmen, sowie durch die zusätzliche Zugabe eines Inertgases in diese Absorptionszone, den Sauerstoff bis zu einer Konzentration zu verdünnen, bei welcher das Gemisch nicht mehr zündfähig ist.

[0005] In einer weiteren Patentanmeldung DE 100 01 401.1, welche ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid betrifft, wird durch die im Folgenden aufgeführte Verfahrensweise vermieden, dass es bei der Abtrennung von nicht-umgesetzten Propen aus einem Propen und Sauerstoff umfassenden Gemisch zur Entstehung eines zündfähigen Gemisches kommt. Im Rahmen dieser Patentanmeldung werden zunächst Propen und ein Hydroperoxid in einem Lösungsmittel in Anwesenheit eines Titansilikat-Katalysators zu Propylenoxid unter Erhalt eines Gemisches umgesetzt, welches neben weiteren Komponenten auch nicht-umgesetztes Propen und Sauerstoff aufweist. Aus diesem Gemisch wird durch einen katalytischen Prozess Sauerstoff unter Erhalt eines weiteren Gemisches, umfassend Propen, entfernt, wobei aus diesem weiteren Gemisch Propen destillativ abgetrennt und als Edukt in das Verfahren rückgeführt wird.

[0006] Eine weitere Möglichkeit zur sicheren Aufarbeitung wird in einer weiteren Patentanmeldung der Anmelderin beschrieben. Diese Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid, wobei ein Gemisch welches nicht-umgesetzte Propen und Sauerstoff aufweist derart von dem Produktaustrag abgetrennt wird, dass es nicht zündfähig ist. Die Nicht-Zündfähigkeit dieses Gemisches wird dadurch erreicht, dass die Konzentration von Sauerstoff im Gemisch weniger als 12 Vol.% beträgt.

[0007] Demgemäß erfordert die sichere Aufarbeitung der das nicht-umgesetzte Propen enthaltenden Leichtsiedefraktion einen erhöhten apparativen sowie einen unmittelbar damit verbundenen erhöhten Energie-Aufwand. Dadurch gestaltet sich das Gesamtverfahren, d. h. die Herstellung von

Propylenoxid verbunden mit der Rückgewinnung und Rückführung nicht-umgesetzten Propens, häufig energieeffizient. Folglich erscheint die Rückgewinnung von nicht-umgesetztem Propen für den Zweck der Rückführung in das Verfahren in der wirtschaftlichen Gesamtbetrachtung des Verfahrens häufig als unrentabel.

[0008] Selbstverständlich besteht jedoch gerade in der heutigen Zeit, nicht nur aufgrund des Gedankens der Ressourcenschonung, das Bedürfnis, jedes teilweise nicht-umgesetzte Edukt oder nicht unmittelbar im weiteren Verfahren nutzbare Zwischenprodukt auf wirtschaftlich sinnvolle Weise aufzuarbeiten und somit das Verfahren als Ganzes ökonomischer und damit letztlich auch wettbewerbsfähiger zu gestalten.

[0009] Somit lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde ein gegenüber dem Stand der Technik effizienteres Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid bereitzustellen. [0010] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid, welches wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

(a) Propen wird mit Wasserstoffperoxid in einem Lösungsmittel in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators unter Erhalt eines Gemisches (G0) umgesetzt, wobei das Gemisch (G0) Propylenoxid, Lösungsmittel, nicht umgesetztes Propen, nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid und Sauerstoff aufweist,

(b) das Propylenoxid wird aus Gemisch (G0) derart abgetrennt, dass ein Gemisch (G1) erhalten wird, welches wenigstens nicht-umgesetztes Propen und Sauerstoff enthält, wobei

(c) das Gemisch (G1) verwertet wird.

[0011] Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann nach allen dem Fachmann für diese Umsetzung bekannten Verfahrensführungen, insbesondere nach den in den Patentanmeldungen DE 198 35 907.1, DE 199 36 547.4, DE 100 15 246.5 sowie DE 100 32 885.7 durchgeführt werden.

[0012] Bevorzugt wird die Umsetzung von Propen mit Wasserstoffperoxid in einem Lösungsmittel in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zu einem Gemisch (G0) in wenigstens einem Rohrbündelreaktor durchgeführt.

[0013] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können grundsätzlich alle dem Fachmann geeignet erscheinenden Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispielsweise können als Lösungsmittel

- Wasser,
- Alkohole, bevorzugt niedere Alkohole, weiter bevorzugt Alkohole mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole, Pentanole,
- Diole oder Polyole, bevorzugt solche mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen,
- Ether wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Diethoxyethan, 2-Methoxyethanol,
- Ester wie beispielsweise Methylacetat oder Butyrolacton,
- Amide wie beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon,
- Ketone wie beispielsweise Aceton,
- Nitrile wie beispielsweise Acetonitril
- oder Gemische aus zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden.

[0014] Bevorzugt wird im Rahmen der Erfindung als Lösungsmittel Methanol eingesetzt.

[0015] Als Katalysatoren in Schritt (a) können im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle dem Fachmann für eine derartige Umsetzung bekannten Katalysatoren, bevorzugt Zeolith-Katalysatoren eingesetzt werden.

[0016] Bevorzugt werden Zeolithe eingesetzt, welche Eisen-, Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkonium-haltig sind.

[0017] Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-haltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ALS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPII-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MIT-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PII-, RIO-, RON-, RSN-, RTE-, RTII-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VIT-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

[0018] Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur eingesetzt. Als weiterhin bevorzugt sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als "TS-1", "TS-2", "TS-3" bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu  $\beta$ -Zeolith isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

[0019] Demgemäß wird in dem in Rede stehenden erfindungsgemäßen Verfahren, wie oben beschrieben, besonders bevorzugt als Zeolith-Katalysator ein Titansilikalit-Katalysator, insbesondere ein Titansilikalit-Katalysator der Struktur TS-1 eingesetzt.

[0020] Weitere Details bezüglich der einsetzbaren Katalysatoren, insbesondere Zeolithe sind der DE 100 10 139.2 zu entnehmen.

[0021] Das aus der Umsetzung in Schritt (a) hervorgehende Gemisch (G0) weist im wesentlichen folgende Komponenten auf Propylenoxid als gewünschtes Verfahrensprodukt, Lösungsmittel, Wasser, nicht umgesetztes Hydroperoxid, nicht-umgesetztes Propen und Sauerstoff.

[0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es selbstverständlich auch möglich, Propen einzusetzen, welches bis zu 10 Gew.-% Kohlenwasserstoff, die verschieden von Propen sind, aufweist.

[0023] Beispielsweise kann das eingesetzte Propen bis zu 10 Gew.-% Propan, Ethan, Ethylen, Butan oder Butene einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweisen.

[0024] Aus dem aus Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens resultierenden Gemisch (G0) wird in einem weiteren Schritt (b) Propylenoxid derart abgetrennt, dass ein Gemisch (G1) erhalten wird, welches wenigstens nicht umgesetztes Propen und Sauerstoff aufweist.

[0025] Die Abtrennung von Propylenoxid aus dem Gemisch (G0) in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann nach jeder, dem Fachmann bekannten Verfahrensführung für eine derartige Abtrennung durchgeführt werden.

[0026] Somit können zwischen Schritt (a) und Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens selbstverständlich weitere, dem Fachmann bekannte und im Zusammenhang mit einem Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid geeignet erscheinende Zwischenschritte eingefügt werden.

[0027] Das aus Schritt (b) hervorgehende Gemisch wird sodann in einem weiteren Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens, Schritt (c) verwertet.

[0028] Die Verwertung des Gemisches (G1) kann auf jede dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. So ist es beispielsweise möglich, dass Gemisch (G1) als Edukt in einem der folgenden Verfahren eingesetzt werden kann: Acrylsäureherstellung, Acrylnitrilsäureherstellung, Acroleinherstellung und Acetonherstellung.

[0029] Weiterhin kann das Gemisch (G1) in Schritt (c) auch zur Energiegewinnung eingesetzt.

[0030] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, wobei das Gemisch (G1) in Schritt (c) zur Energiegewinnung eingesetzt wird.

[0031] Im Rahmen der Erfindung wird das gasförmige Gemisch (G1), welches von Gemisch (G0) in der oben beschriebenen Weise abgetrennt wurde, zu diesem Zweck zunächst wenigstens einer weiteren Aufarbeitungsvorrichtung zugeführt. In dieser wird das Gemisch (G1) vorzugsweise mit weiterem Sauerstoff versetzt und anschließend verbrannt. Die dabei freiwerdende Wärmeenergie kann beispielsweise in wirtschaftlich verwertbare Energieform umgewandelt werden.

[0032] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren wie oben beschrieben, wobei die im Schritt (c) freigesetzte Energie zur Erzeugung von Wasserdampf eingesetzt wird.

[0033] Somit wird im Rahmen der Erfindung die in Schritt (c) anfallende Verbrennungswärme zur Erwärmung eines fluiden Mediums zum Zwecke der Dampfgewinnung eingesetzt (Dampfgenerierung). Dieser so generierte Dampf kann auf verschiedenste Weise im oben genannten Verfahren nutzbringend eingesetzt werden.

[0034] Eine wirtschaftlich sinnvolle Nutzung des Dampfes ist beispielsweise die direkte Erwärmung von im Verfahren eingesetzten Vorrichtungen. Weiterhin kann der Dampf in weitere, wirtschaftlich innerhalb des Verfahrens nutzbare Energieformen umgewandelt werden, beispielsweise über dazu dem Fachmann bekannte Transformatoren in mechanische oder elektrische Energie.

[0035] Vorteilhafterweise wird die dabei gewonnene mechanische oder elektrische Energie im erfindungsgemäßen Verfahren zum Betrieb der innerhalb des Verfahrens eingesetzten Vorrichtungen verwendet, so dass damit eine energieeffiziente und damit umweltfreundliche Verfahrensführung erreicht wird.

[0036] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, wobei der erzeugte Wasserdampf als Energieträger zum Betreiben von Destillationskolonnen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid, welches wenigstens die folgenden Schritte aufweist:

(a) Propen wird mit Wasserstoffperoxid in einem Lösungsmittel in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators unter Erhalt eines Gemisches (G0) umgesetzt, wobei das Gemisch (G0) Propylenoxid, Lösungsmittel, nicht umgesetztes Propen, nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid und Sauer-

stoff aufweist.

(b) das Propylenoxid wird aus Gemisch (G0) derart abgetrennt, dass ein Gemisch (G1) erhalten wird, welches nicht-umgesetztes Propen und Sauerstoff enthält, wobei

(c) das Gemisch (G1) verwertet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Gemisch (G1) in Schritt (c) zur Energiegewinnung eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die im Schritt (c) freigesetzte Energie zur Erzeugung von Wasserdampf eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der erzeugte Wasserdampf als Energieträger zum Betreiben von Destillationskolonnen im Verfahren eingesetzt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65